

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005189

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-090039
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 0 0 3 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 0 0 3 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 三菱樹脂株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	05404
【提出日】	平成16年 3月 25日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B32B 9/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内
【氏名】	吉田 重信
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内
【氏名】	大川原 千春
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内
【氏名】	蜂須賀 亨
【特許出願人】	
【識別番号】	000006172
【氏名又は名称】	三菱樹脂株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097928
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岡田 数彦
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003447
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0210263

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

プラスチック基材（A）と、当該プラスチック基材（A）の少なくとも片面に形成された無機薄膜（B）と、当該無機薄膜（B）の表面に塗工剤を塗工して形成される塗工層（C）とから成るガスバリア性積層体であって、上記塗工剤が、分子量3000～15000のポリエステル系樹脂（c1）と分子量8000～30000のポリウレタン系樹脂（c2）とを重量比5／95～95／5で含有し、ガスバリア性積層体の酸素透過度が $2.5 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層体。

【請求項 2】

ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）のガラス転移温度（T_g）がそれぞれ55～100℃で、酸価がそれぞれ1～100 mg KOH／gである請求項1に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 3】

塗工層（C）が、シランカップリング剤を0.1～20重量%含有する請求項1又は2に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 4】

シランカップリング剤がエポキシ基含有シランカップリング剤および／またはアミノ基含有シランカップリング剤である請求項3に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 5】

塗工剤が、ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の合計100重量部に対し、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド又はこれらの混合物を0.05～20重量部含有する請求項1～4の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 6】

塗工剤が、ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の水酸基価当量の合計に対し、硬化剤として0.8～1.5倍当量のポリイソシアネートを含有する請求項1～5の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 7】

ポリイソシアネートが、1分子中に活性イソシアネート基を3個以上有する化合物を少なくとも1種含有する請求項6に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 8】

プラスチック基材（A）が、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂または生分解性樹脂である請求項1に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 9】

無機薄膜（B）が、酸化珪素、酸化アルミニウム、ダイヤモンド状炭素またはこれらの混合物から成る物理蒸着膜または化学蒸着膜である請求項1～8の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 10】

プラスチック基材（A）と無機薄膜（B）との間にアンカーコート層を有する請求項1～9の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 11】

アンカーコート層が、ポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂およびオキサゾリン基含有樹脂の群から選択される1種以上の樹脂にて形成される請求項10に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 12】

塗工層（C）表面に印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層した請求項1～11の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 13】

印刷層とヒートシール層との間に紙またはプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層した請求項12に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 14】

プラスチックフィルムがポリエステル系樹脂、ナイロン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂またはこれらの混合物から成る請求項 13 記載のガスバリア性積層体。

【請求項 15】

請求項 1～14 に記載のガスバリア性積層体に 60℃以上の加熱処理を施した請求項 1～14 の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 16】

120℃で30分間の加圧熱水処理を行った場合、加圧熱水処理後の酸素透過度が $25 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下である請求項 1～15 の何れかに記載のガスバリア性積層体。

【請求項 17】

120℃で30分間の加圧熱水処理を行った場合、無機薄膜層（B）と塗工層（C）との密着強度が $100 \text{ (g} / 15 \text{ mm)}$ 以上であり、且つ塗工層（C）と印刷層との密着強度が $100 \text{ (g} / 15 \text{ mm)}$ 以上である請求項 12～16 記載のガスバリア性積層体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性積層体

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ガスバリア性積層体に関し、詳しくは、ガスバリア性、ガスバリア性層の密着性および印刷性に優れたガスバリア性積層体に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来より、プラスチックを基材とし、その表面に蒸着法、スパッタリング法、ＣＶＤ法、イオンプレーティング法により、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素などの無機薄膜を形成したガスバリア性積層体は、水蒸気や酸素などの各種ガスの遮断を必要とする物品の包装用途や、食品や工業用品および医薬品などの変質を防止するための包装用途に於て広く使用されている。これらのガスバリア性積層体は、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、ＥＬ用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの構成部材として使用されている。更に、上記ガスバリア性積層体は、一般に無機薄膜の濡れ性が良好なために印刷性が良好で、印刷包材としても広く使用されている。

【０００３】

上記のガスバリア性積層体は、無機薄膜のバリア性を向上させるため、薄膜面に各種処理を行なう方法が考案されている。例えば、無機薄膜として珪素酸化物蒸着膜を使用し、当該蒸着膜に水分を吸収させ、熱処理を行なうことによりガスバリア性が向上することが知られている（例えば特許文献１参照）。

【０００４】

しかしながら、上記の方法で製造されるガスバリア性積層体は、後の貼合せ工程や印刷工程に於て無機薄膜を擦ったり、製袋加工工程に於て積層体を折曲げる際に無機薄膜に欠陥が生じ、ガスバリア性が低下する問題がある。特に、酸化チタンを顔料とする白インキを使用して印刷を行なった場合、無機薄膜に欠陥が生じる可能性が高く、ガスバリア性が大きく低下することがある。

【０００５】

上記の加工工程による無機薄膜のダメージ防止のため、無機薄膜層の表面に、ガラス転移点４０℃以上の樹脂からなる透明プライマー層を設ける方法（例えば特許文献２参照）、水性アンカー層を設ける方法（例えば特許文献３参照）、酸化珪素を含有する水性樹脂または水性エマルジョンによって形成される層を設ける方法（例えば特許文献４参照）、ガラス転移温度６０～８０℃で分子量１００００～２００００のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂またはニトロセルロース樹脂から成るプライマー層を設ける方法（例えば特許文献５参照）、有機高分子と無機微粉末から成る塗工層を設ける方法（例えば特許文献６参照）、および、ウレタン及び／又は塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体などの樹脂コート層を設ける方法（例えば特許文献７参照）により、無機薄膜へのダメージを防止する方法が採られている。

【０００６】

しかしながら、樹脂コート層の表面に印刷インキを塗布して印刷層を設ける場合、印刷インキの溶媒が樹脂コート層を侵してインキが滲んだり、樹脂コート層の濡れ性が悪いことによって印刷インキをはじいてしまう等の問題があり、印刷、特に階調印刷に於ける外観不良が生じる。また、プラスチック基材と無機薄膜との間の密着強度が悪いため、手切れ性が不良となる場合がある。

【特許文献１】 特開平２－２９９８２６号公報

【特許文献２】 特開平５－２６９９１４号公報

【特許文献３】 特開平５－３０９７７７号公報

【特許文献４】 特開平５－９３１７号公報

【特許文献５】 特開平７－１３７１９２号公報

【特許文献6】特開平10-71663号公報

【特許文献7】特開2001-270026号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、印刷性（特に階調印刷性）に優れ、印刷を施してもガスバリア性が低下せず優れており、レトリート処理を施した際にプラスチック基材と無機薄膜との間の密着性に優れたガスバリア性積層体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定のポリウレタン系樹脂とポリエステル系樹脂とを含有する塗工剤を無機薄膜上に塗工して塗工層を設けることにより、無機薄膜のバリア性、密着性を向上させ、かつ印刷インキ顔料によるダメージを防止し、外観良好となる印刷を行うことが出来ることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明の要旨は、プラスチック基材（A）と、当該プラスチック基材（A）の少なくとも片面に形成された無機薄膜（B）と、当該無機薄膜（B）の表面に塗工剤を塗工して形成される塗工層（C）とから成るガスバリア性積層体であって、上記塗工剤が、分子量3000～15000のポリエステル系樹脂（c1）と分子量8000～30000のポリウレタン系樹脂（c2）とを重量比5/95～95/5で含有し、ガスバリア性積層体の酸素透過度が $25\text{ fmol/m}^2/\text{s/Pa}$ 以下であることを特徴とするガスバリア性積層体に存する。

【発明の効果】

【0010】

本発明のガスバリア性積層体は、印刷性（特に階調印刷性）に優れ、印刷を施してもガスバリア性が低下せず優れており、レトリート処理を施した際にプラスチック基材（A）と無機薄膜（B）との間の密着性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するプラスチック基材（A）を構成するプラスチックとしては、通常の包装材に使用できるものであれば特に制限はなく、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物、EVOH）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート（PC）、ポリビニルブチラル、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが例示される。

【0012】

生分解性樹脂としては、澱粉／ポリカプロラクトン（例えば日本合成社販売の「マスタービーZ」、ポリカプロラクトン（例えばダイセル化学社製「セルグリーン」）、ポリエチレンサクシネート（日本触媒製「ルナーレSE」）、ポリブチレンサクシネート（例えば昭和高分子社製「ビオノーレ1001」）、ポリブチレンサクシネート・アジペート（例えば昭和高分子社製「ビオノーレ3001」）、ポリエステルカーボネート（例えば三菱瓦斯化学社製「ユーバック」）、芳香族ポリエステル（アジピン酸）（例えばBASF社「エコフレックス」）等が挙げられる。上記の生分解性樹脂は、「マスタービーZ」を除き、化学合成系の樹脂であるが、上記の他には、酢酸セルロース、（例えばダイセル化学社製「セルグリーンPCA」）、化工澱粉（日本コーンスターチ社販売の「コーンボール」）等の天然物利用系の生分解性樹脂などが挙げられる。

【0013】

上記の樹脂の中でも、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、エチレンビニルアルコール共重合体および生分解樹脂が好ましい。

【0014】

本発明に於けるプラスチック基材（A）は、前述の原料を使用して成るものであり、未延伸の基材でも、延伸した基材でもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかるプラスチック基材（A）は、薄膜形成生産性の点でフィルム化した基材が好ましく、従来公知の一般的な方法により製造することが出来る。例えば、原料樹脂を押出機に供給して溶融し、環状ダイやTダイにより押出し、急冷することにより実質的に非晶で未配向である未延伸フィルムを製造することが出来る。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの従来公知の一般的な方法により、フィルムの長手方向および／または横方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することが出来る。

【0015】

上記プラスチック基材（A）としてのフィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性、用途に応じて決定されるが、通常5～500 μ m、好ましくは10～200 μ mの範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さには特に制限はなく、用途に応じて適宜選択することが出来る。

【0016】

プラスチック基材（A）上には無機薄膜（B）を形成させるが、無機薄膜（B）とプラスチック基材（A）との密着性向上のため、プラスチック基材（A）上にアンカーコート層を設けることが好ましい。アンカーコート層は、通常アンカーコート剤を含有する塗布液をインラインコーティング又はオフラインコーティング法により塗布することにより形成される。アンカーコート剤としては、溶剤性または水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂およびアルキルチタネート等が例示され、これらは2種以上併用してもよい。中でも、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂およびオキサゾリン基含有樹脂が好ましい。

【0017】

上記アンカーコート層の厚さは、通常0.005～5 μ m、好ましくは0.01～1 μ mである。アンカーコート層の厚さが5 μ mを超える場合、滑り性が悪くなり、アンカーコート層の内部応力により基材フィルム又はシートから剥離し易くなり、0.005 μ m未満の場合、アンカーコート層の厚さが均一とならない可能性がある。また、フィルムへのアンカーコート剤を含有する塗布液の塗布性、接着性を改良するため、塗布前に基材フィルムの表面に化学処理、放電処理などを施してもよい。

【0018】

プラスチック基材（A）の上に形成する無機薄膜（B）を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン及び炭素、ならびに、これらの酸化物、炭化物、窒化物およびこれらの混合物が例示され、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、ダイヤモンド状炭素である。特に、酸化珪素は、本発明における熱処理の効果が顕著であること、透明性が良好であること、及び、高いガスバリア性が安定に維持できる点から特に好ましい。

【0019】

無機薄膜（B）の形成方法としては特に制限はなく、蒸着法、コーティング法などが採用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。蒸着法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理的蒸着法およびCVD等の化学的蒸着法が採用できる。無機薄膜（B）の厚さは、通常0.1～500nm、好ましくは0.5～40nmである。無機薄膜（B）の厚さが0.1nm未満では十分なガスバリア性が得られ難く、500nmを超えると無機薄膜（B）に亀裂や剥離が

発生したり、透明性が悪くなる。

【0020】

無機薄膜（B）の表面に設けられる塗工層（C）は、分子量3000～15000のポリエステル系樹脂（c1）と分子量8000～30000のポリウレタン系樹脂（c2）とを重量比5／95～95／5で含有する塗工剤を塗工して形成される。

【0021】

ポリエステル系樹脂（c1）を構成する多価カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オルトフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジメチルフタル酸などが、多価アルコール成分としては、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、1，6－ヘキサンジオール、ビスフェノールA等が例示される。

【0022】

ポリエステル系樹脂（c1）の分子量は3000～15000、好ましくは4000～13000、より好ましくは5000～12000である。ポリエステル系樹脂（c1）の分子量が3000未満の場合、塗膜が脆くなるために保護層としての性能が得られない。また、分子量が15000を超える場合、ポリイソシアネート等を使用して架橋を行っても架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、印刷外観が悪化する。

【0023】

ポリエステル系樹脂（c1）のガラス転移温度（T_g）は、通常55～100℃、好ましくは60～95℃、より好ましくは65～90℃である。ポリエステル系樹脂（c1）のガラス転移温度（T_g）が55℃未満の場合、熱安定性が劣るために塗工層（C）が収縮し、ガスバリア性が低下したり、保管時にブロッキングを起し、ガスバリア性の低下や塗工面の荒れが生じる。一方、100℃を超える場合は、塗工層（C）と無機薄膜（B）との密着性が低下する。

【0024】

ポリエステル系樹脂（c1）の酸価は、通常1～100mg KOH／g、好ましくは3～80mg KOH／g、より好ましくは5～60mg KOH／gである。酸価が1mg KOH／g未満の場合、架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、且つガスバリア性が低下する。一方、酸価が100mg KOH／gを超える場合、架橋点が多く架橋密度が高くなり過ぎ、塗工層（C）が硬く伸びの無い被膜となり、塗工層（C）の硬化応力が大きくなる。そのため、ガスバリア性が低下し、塗工層（C）と無機薄膜（B）との密着性が低下する。

【0025】

ポリエステル樹脂を製造する際、OH基量に対しCOOH基量が過剰な状態で上記の多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを反応させることにより、上記の分子量、ガラス転移温度および酸価を有するポリエステルを得ることが出来る。例えば、フタル酸、テレフタル酸、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを混合し、反応させることにより、重量平均分子量8000、酸価16mg KOH／g、ガラス転移温度62℃のポリエステルが得られる。

【0026】

ポリウレタン系樹脂（c2）としては、イソシアネート化合物とポリマーポリオール化合物との反応によって得られるウレタンポリマー、又はウレタンプレポリマーに鎖伸長剤および反応停止剤を反応させて得られるウレタンポリマーであり、末端にイソシアネート基を有していてもよい。イソシアネート化合物としては、公知の芳香族イソシアネート、脂環族イソシアネートが使用できるが、食品衛生上の観点から、イソフォロンジイソシアネート、1，4－シクロヘキサンジイソシアネート、4，4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、1，3－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイ

ソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート化合物、およびそれらの混合物が好ましい。

【0027】

上記イソシアネート化合物と反応させるポリマーポリオール化合物としては、公知のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどのポリマーポリオール及びそれらの混合物が例示される。ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とジオールとの脱水または縮合反応で得られる。ジエステルとしては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、およびこれらのジメチルエステルであるジエステル等が例示され、ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が例示される。ジカルボン酸およびジオールは、単独でも2種以上組合せて使用してもよい。

【0028】

ポリウレタン系樹脂(c2)の分子量は8000~30000、好ましくは10000~28000、より好ましくは12000~26000である。ポリウレタン系樹脂(c2)の分子量が8000未満の場合は塗膜が脆くなるために保護層としての性能が得られない。また、分子量が30000を超える場合、ポリイソシアネート等を使用して架橋を行なっても架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、印刷外観が悪化する。

【0029】

ポリウレタン系樹脂(c2)のガラス転移温度(Tg)は、通常55℃以上、好ましくは55~100℃、より好ましくは60~95℃である。ポリウレタン系樹脂(c2)のガラス転移温度(Tg)が55℃未満の場合、熱安定性が劣るために塗工層(C)が収縮し、ガスバリア性が低下したり、保管時にブロッキングを起し、ガスバリア性の低下や塗工面の荒れが生じる。一方、100℃を超える場合は、塗工層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下する。

【0030】

ポリウレタン系樹脂(c2)の酸価は、通常1~100mg KOH/g、好ましくは3~80mg KOH/g、より好ましくは5~60mg KOH/gである。酸価が1mg KOH/g未満の場合、架橋点が少なく架橋密度が高くないため、印刷インキに溶解または膨潤し、且つガスバリア性が低下する。一方、酸価が100mg KOH/gを超える場合、架橋点が多く架橋密度が高くなり過ぎ、塗工層(C)が硬く伸びの無い被膜となり、塗工層(C)の硬化応力が大きくなる。そのため、ガスバリア性が低下し、塗工層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下する。

【0031】

塗工剤中のポリエステル系樹脂(c1)とポリウレタン系樹脂(c2)との混合比(重量比)は、5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10、より好ましくは15/85~85/15である。ポリエステル系樹脂(c1)の混合比が95重量比より大きい場合、塗工層(C)と無機薄膜(B)との密着性が低下し、ポリウレタン系樹脂(c2)の混合比が95重量比より大きい場合、ガスバリア性が低下する。

【0032】

塗工層(C)には、無機薄膜(B)との密着性を向上させるために、シランカップリング剤を添加することが好ましく、その使用量は、塗工層(C)の重量に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは0.1~3重量%である。シランカップリング剤としてはエポキシ基含有シランカップリング剤およびアミノ基含有シランカップリング剤が好ましい。エポキシ基含有シランカップリング剤としては、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤が例示される。アミノ基含有シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミ

ノプロピルトリメトキシシランが例示される。これらのシランカップリング剤は単独でも2種以上組合せて使用してもよい。特に好ましいシランカップリング剤は、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びγ-アミノプロピルトリメトキシシランである。

【0033】

塗工層（C）を形成するための塗工剤には、印刷インキの塗布性およびガスバリア性の向上の目的で、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレン等の脂肪族炭化水素系化合物；ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油などの脂肪酸系化合物；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、オキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド系化合物；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の炭素数12～30の脂肪酸金属塩；グリセリン脂肪酸エステル、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ソルピタン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸（部分）エステル系化合物、ステアリン酸ブチルエステル、モンタンワックス等の長鎖エステルワックス等の脂肪酸エステル系化合物；および、これらを複合した複合化合物の群から選択される1種以上を添加することが好ましい。

【0034】

上記塗工剤に添加する化合物の中でも、脂肪酸系化合物、脂肪酸アミド系化合物および脂肪酸エステル系化合物が好ましく、より好ましくは脂肪酸アミド系化合物である。塗工剤に添加する化合物の配合量は、ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の合計100重量部に対し、通常0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。添加量が0.05重量部未満の場合、ガスバリア性の向上効果が少なく、印刷外観は低下することがあり、20重量部を超える場合、塗工層（C）と無機薄膜（B）との密着性が低下することがある。

【0035】

ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）を含有する塗工剤は、上記ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂を有機溶剤に溶解して調製する。塗工剤中のポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の合計の濃度は、通常20～50重量%である。有機溶剤としては、上記ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）を溶解することが可能であれば特に限定されず、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などが例示され、これらは2種以上混合して使用してもよい。中でも、トルエンとメチルエチルケトンとの混合溶剤が好ましい。そして、塗工剤を使用する際に、硬化剤としてポリイソシアネートを添加することが好ましい。

【0036】

塗工剤に添加するポリイソシアネートとしては、従来公知の架橋剤として知られているポリイソシアネートの何れも使用でき、特に限定されないが、1分子中に活性イソシアネート基が3個以上存在し、イソシアネート基の量が12重量%以上（固形分換算）であるポリイソシアネートが好適に使用される。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートが例示され、市販品としては、日本ポリウレタン製「コロネートL」が例示される。ポリイソシアネートの使用量は、通常、ポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の水酸基価当量の合計の0.8～1.5倍が好ましい。ポリイソシアネートの使用量がポリエステル系樹脂（c1）及びポリウレタン系樹脂（c2）の水酸基価当量の合計の0.8倍未満の場合イソシアネート基が不足し、十分な架橋密度を有する塗工層（C）が得られず、印刷インキの溶剤に対する耐

溶剤性が不十分となり、1.5倍を超えた場合、イソシアネート基が過剰となり、形成される塗工層（C）が硬くなり、柔軟性が損われる。

【0037】

塗工層（C）には、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、フィラー、着色剤、安定剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤などの公知の添加剤を添加することが出来る。

【0038】

塗工層（C）の厚さは、通常0.05～5 μ m、好ましくは0.1～2 μ mである。塗工層（C）の厚さが0.05 μ m未満の場合、印刷による無機薄膜（B）のダメージを防ぐことが出来ず、5 μ mを超えた場合、印刷インキの転写性が悪化する。

【0039】

本発明のガスバリア性積層体の酸素透過度は、25 fmol/m²/s/Pa以下、好ましくは15 fmol/m²/s/Pa以下であり、下限は通常0.05 fmol/m²/s/Pa以上である。また、本発明のガスバリア性積層体の透湿度は5 g/m²/day以下、好ましくは3 g/m²/day以下であり、下限は通常0.01 g/m²/day以上である。

【0040】

本発明のガスバリア性積層体は、塗工層（C）上に印刷層を形成し、更に、他のプラスチック基材や紙基材を積層することが可能である。印刷層を形成する印刷インクとしては、水性および溶媒系の樹脂含有印刷インクが使用できる。ここで、印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂およびこれらの混合物が例示される。更に、印刷インクに、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤などの公知の添加剤を添加してもよい。

【0041】

印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥など公知の乾燥方法が使用できる。

【0042】

印刷層の上に積層する他のプラスチック基材に、ヒートシールが可能な樹脂を使用することにより、ヒートシールが可能となり、種々の容器、特にレトルト用容器として使用できる。すなわち、プラスチック基材（A）／無機薄膜（B）／塗工層（C）／印刷層／ヒートシールが可能な他のプラスチック基材（ヒートシール層）の構成を有する積層体（以降、ガスバリア性フィルムと称す）において、ヒートシールが可能な他のプラスチック基材を（レトルト用）容器の内側層として使用することにより、優れたガスバリア性を有する（レトルト用）容器を得ることが出来る。

【0043】

また、印刷層とヒートシール層との間に紙またはプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してもよい。プラスチックフィルムとしては、プラスチック基材（A）を構成するプラスチックから成るフィルムが使用できる。中でも、十分な積層体の剛性および強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂および生分解性樹脂が好ましい。

【0044】

上記ヒートシールが可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、アイオノマー樹脂、EAA樹脂、EMAA樹脂、EMA樹脂、EMMA樹脂、EEA樹脂、生分解樹脂などの公知の樹脂が例示される。印刷層へのヒートシール層の積層方法としては、接着剤を使用するドライラミネート法や接着性樹脂を使用する押出ラミネート法が採用できる。

【0045】

本発明のガスバリア性積層体に印刷層およびヒートシール層を積層したガスバリア性フィルムは、酸素透過度は、通常 $25 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下、好ましくは $10 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下であり、下限は通常 $0.025 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以上である。なお、本発明のガスバリア性積層体（プラスチック基材（A）／無機薄膜（B）／塗布層（C）の構成）の酸素透過度は、上述の様に $25 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下であり、これらのガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムは、高ガスバリア性フィルムの範疇のものである。本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムは、所謂レトルト処理と呼ばれる条件下で加圧熱水処理を行っても、ガスバリア性の低下が少ないという特徴を有する。特に、本発明のガスバリア性積層体に加熱処理を施すことにより、上記特性を効果的に付与することが出来る。

【0046】

具体的には、プラスチック基材（A）に無機薄膜（B）及び塗工層（C）を積層して本発明のガスバリア性積層体を得た後、更に、プラスチックフィルムを積層し、加熱処理を行なって、ガスバリア性フィルムとする。得られたガスバリア性フィルムに対して 120°C 、30分の加圧熱水処理を行った後の酸素透過度は、通常 $25 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下、好ましくは $10 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下、更に好ましくは $5 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下である。

【0047】

上記加熱処理は、通常ガスバリア性フィルムの状態またはガスバリア性積層体の状態で行う。ガスバリア性フィルムとしてから加熱処理する方法の場合、ガスバリア性フィルムを袋、容器などへ二次加工してから加熱処理する方法、当該二次加工品に内容物を入れてから加熱処理する方法の何れも採用できる。加熱処理は、ガスバリア性フィルムやガスバリア性積層体を構成する要素の種類や厚さ等により条件が異なるが、必要な時間、必要な温度に保てる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオーブンや恒温槽で保管する方法、熱風を吹きつける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱板と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが例示される。また、取り扱いが容易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのままで加熱処理してもよい。更に、必要な時間と温度が得られるのであれば、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱処理を行なってもよい。

【0048】

上記加熱処理の処理温度は、通常 60°C 以上で、且つ使用するプラスチック基材（A）及びプラスチックフィルムの融点以下の温度であれば特に限定されず、下限は好ましくは 70°C 、上限は通常 200°C 、好ましくは 160°C である。処理温度が 60°C 未満の場合、熱処理の効果が発現するのに必要な処理時間が極端に長くなり現実的でない。加熱処理の時間は、処理温度が高くなるほど短くなる傾向にある。処理温度が高い場合、ガスバリア性フィルム又はガスバリア性積層体の構成要素が熱分解してガスバリア性が低下する恐れがあるので、処理時間を短くすることが好ましい。加熱処理条件としては、例えば、処理温度が 60°C の場合、処理時間は3日から6月程度、処理温度が 80°C の場合、処理時間3時間から10日程度、処理温度が 120°C の場合、処理時間1時間から1日程度、処理温度が 150°C の場合、処理時間3～60分程度であるが、これらは単なる目安であって、ガスバリア性フィルムやガスバリア性積層体を構成する要素の種類や厚さ等により異なる。

【0049】

本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムにおいて、 120°C 、30分の加圧熱水処理後におけるプラスチック基材（A）と無機薄膜（B）との密着強度は、上記熱処理の有無に拘わらず、通常 $100 \text{ g} / 15 \text{ mm}$ 以上、好ましくは $200 \text{ g} / 15 \text{ mm}$ 以上である。なお、上記熱処理を行わない場合は、アンカーコート層を設けることにより上記と同様の密着強度が達成される。また、本発明のガスバリア性積層体に印刷層およびヒートシール層を設けた積層体およびフィルムにおいて、 120°C 、30分の加圧熱

水処理後における印刷層とポリエステル樹脂層との密着強度は、通常100g/15mm以上、好ましくは200g/15mm以上である。更に、本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性フィルムの加圧熱水処理前後の収縮率は、通常3%以下、好ましくは2%以下である。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例に於て使用した測定方法を以下に記す。

【0051】

(1) 酸素透過度 ($\text{fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$):

ASTM-D3985に準拠して、酸素透過率測定装置 (モダンコントロール社製「OX-TRAN100」) を使用し、温度25℃、相対湿度80%の条件下で測定した。評価基準を以下に示す。

【0052】

【表1】

◎: $5\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ 以下

○: $5\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ より大きく $15\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ 以下

△: $15\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ より大きく $25\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ 以下

×: $25\text{ fmol/m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ より大きい

【0053】

(2) 密着強度:

プラスチック基材/表面改質層/無機薄膜/塗工層/印刷層/接着剤層/他のプラスチックフィルムの積層体から成り、幅15mm、長さ100mmの短冊状フィルムであって、積層体の調製時 (ラミネート時) に、長さ方向の1/2の部分 (すなわち、幅15mm、長さ50mmの部分) に離型紙から成るスペーサーを介在させて接着剤層の不存在領域を形成して成る短冊状フィルムを試料フィルムとして使用した。そして、接着剤層の不存在領域側から、プラスチック基材/表面改質層/無機薄膜/塗工層/印刷層側 (A側) と他のプラスチックフィルム側 (B側) とから剥離するT型剥離試験を行った。すなわち、23℃50%RHの環境下、オートグラフ (JIS K 7127に準じる試験装置、島津製作所社製「DSS-100」) の固定掴み具と可動掴み具とに上記のA側とB側の夫々の端部を掴み、掴み具間距離60mmで取り付け、引っ張り速度300mm/minで可動掴み具を30mm移動させ、この間に歪み計に記録させた引張荷重の波状曲線から中心線の値を求め、試験片3本における平均値を求めた。評価基準を以下に示す。

【0054】

【表2】

◎: 300g/15mm以上

○: 300g/15mm未満で200g/15mm以上

△: 200g/15mm未満で100g/15mm以上

×: 100g/15mm未満

【0055】

(3) 階調印刷性:

印刷インキとしてグラビアインキを使用し、印刷機として富士機械工業社製「FE-185」を使用し、印刷速度100m/分で、黒、藍、赤、黄色、白の5色から成る印刷模様 (網点) を塗工層に形成し、印刷模様の網点の濃度再現性を見て階調印刷性を評価した。なお、評価基準としてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムへの印刷模様を使用した。評価基準を以下に示す。

【0056】

【表 3】

◎：PETフィルムと同等の網点の広がりである。

○：PETフィルムよりは劣るが網点の広がり大きい。

△：網点の広がりが小さく見かけ濃度低下が大きい。

×：網点の広がり無し。

【0057】

アンカーコート層用樹脂A（水性アクリル樹脂）の製造：

アクリル酸エチル 40重量部、メタクリル酸メチル 30重量部、メタクリル酸 20重量部およびグリシジルメタクリレート 10重量部から成る混合モノマーをエタノール中で溶液重合した。重合後水を添加しつつ加熱し、エタノールを除去した。アンモニア水でpH 7.5に調節し、水性アクリル系樹脂塗料を得た。

【0058】

アンカーコート層用樹脂B（水性ポリウレタン樹脂）の製造：

テレフタル酸 664重量部、イソフタル酸 631重量部、1,4-ブタンジオール 472重量部およびネオペンチルグリコール 447重量部を原料とし、ポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸 321重量部、ジメチロールプロピオン酸 268重量部を添加し、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。得られたポリエステルポリオールA 1880重量部にヘキサメチレンジイソシアネート 160重量部を添加し、水性ポリウレタン系樹脂水性塗料を得た。

【0059】

蒸着ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの製造：

ポリエチレンテレフタレート（PET、熔融粘度＝0.65）を290℃の温度でTダイより押出し、冷却ドラムで急冷し、厚さ150μmの未延伸PETシートを得た。得られたPETシートを95℃で3.5倍縦方向に延伸した後、オキサゾリン基含有ポリマー（日本触媒社製「エポクロスWS-500」）60重量%、アンカーコート層用樹脂A（水性アクリル樹脂）20重量%、アンカーコート層用樹脂B（水性ポリウレタン樹脂）20重量%から成る混合樹脂の水溶液をインラインコーティング法により塗布し、110℃で3.5倍横方向に延伸し、230℃で熱処理し、上記混合樹脂から成る厚さ0.1μmのアンカーコート層を有する厚さ12.1μmの二軸延伸PETフィルムを得た。

【0060】

次いで、アンカーコート層上に、真空蒸着装置を使用し、高周波加熱方式により酸化ケイ素蒸着させ、厚み約10nmの酸化ケイ素から成る無機薄膜層を形成し、酸化ケイ素蒸着PETフィルムを得た。同様に、蒸着材料をアルミニウムに変更し、酸素導入して厚み約10nmの酸化アルミニウムから成る無機薄膜層を形成し、酸化アルミニウム蒸着PETフィルムを得た。得られた酸化ケイ素蒸着PETフィルムの酸素透過度は $11\text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であり、酸化アルミニウム蒸着PETフィルムの酸素透過度は $9\text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であった。

【0061】

蒸着ナイロンフィルムの製造：

再生ナイロン6を50重量%含有するナイロン6（三菱化学社製「ノバミッド 1020」、相対粘度＝3.5）を230℃の温度でTダイより押出し、冷却ドラムで急冷し、厚さ144μmの未延伸ナイロンシートを得た。得られたナイロンシートを60℃で3倍縦方向に延伸した後、オキサゾリン基含有ポリマー（日本触媒社製「エポクロスWS-500」）60重量%、アンカーコート層用樹脂A（水性アクリル樹脂）20重量%、アンカーコート層用樹脂B（水性ポリウレタン樹脂）20重量%から成る混合樹脂の水溶液をインラインコーティング法により塗布し、90℃で3倍横方向に延伸し、205℃で熱処理し、フィルム厚16μmの2軸延伸ナイロンフィルムを得た。

【0062】

次いで、アンカーコート層上に、真空蒸着装置を使用し、高周波加熱方式により酸化ケ

イ素を蒸着させ、厚み約10nmの酸化ケイ素から成る無機薄膜層を形成し、蒸着ナイロンフィルムを得た。この蒸着ナイロンフィルムの酸素透過度は $25\text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であった。

【0063】

実施例1：

酸化ケイ素蒸着PETフィルムの酸化ケイ素薄膜上に、塗工剤を塗工した後、100℃で60秒乾燥し、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の塗工層を形成した。塗工剤は、ガラス転移点57℃、分子量3000、酸価 $42\text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリエステル樹脂10重量部、ガラス転移点75℃、分子量8000、酸価 $20\text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリウレタン樹脂10重量部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部、脂肪酸アミド系化合物としてステアリン酸アミド1重量部およびトルエン部39重量部、メチルエチルケトン（MEK）39重量部から成り、ポリイソシアネートとして日本ポリウレタン社製「コロネートL」を水酸基価当量の合計に対して1.2倍添加した。なお、以下の実施例および比較例において、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂との合計は20重量部とした。得られた蒸着PETフィルムの酸素透過度は $6\text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であった。

【0064】

上記の蒸着PETフィルムの塗工層上に、印刷インキとしてグラビア印刷用インキを使用し、黒、藍、赤、黄色、白の5色からなる印刷模様を形成し印刷模様の転写性を評価した。

【0065】

さらに、上記の蒸着PETフィルムの印刷層上に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD-900」と「CAT-RT85」とを10：1.5の割合で混合）を塗布して乾燥させ、厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ の接着樹脂層を形成した。この接着樹脂層上に、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレン（PP）フィルム（東レ合成フィルム社製「トレファンNO ZK-93K」）を積層し、PETフィルム／無機薄膜層／塗工層／印刷層／接着樹脂層／PPフィルムの層構成を有する透明積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを40℃で3日間エージングを行って評価用フィルムとし、酸素透過度および密着強度の評価を行った。さらに、評価用フィルムに対し、オートクレーブ中、120℃、30分の熱水処理を行い、熱水処理後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表7に示す。

【0066】

実施例2：

実施例1において、透明積層フィルムをエージング処理する代わりに、オーブン中で150℃、30分の熱処理を行った以外は実施例1と同様の操作を行い、評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例1と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表7に示す。

【0067】

実施例3～15：

実施例1において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表3及び表4に示す様に変化させた以外は、実施例1と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。なお、実施例10にはシランカップリング剤、脂肪酸アミド系化合物およびポリイソシアネートを使用しなかった。得られた評価用フィルムに対し、実施例1と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表7に示す。

【0068】

実施例16：

酸化ケイ素蒸着ナイロンフィルムの酸化ケイ素薄膜上に、塗工剤を塗工した後、100℃で60秒乾燥し、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の塗工層を形成した。塗工剤は、ガラス転移点60℃、分子量8000、酸価 $23\text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリエステル樹脂10重量部、ガラス転移点82℃、分子量15000、酸価 $18\text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリウレタン樹脂10重量部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部、脂肪酸

アミド系化合物としてステアリン酸アミド 1 重量部およびトルエン部 3.9 重量部、メチルエチルケトン（MEK）3.9 重量部から成り、ポリイソシアネートとして日本ポリウレタン社製「コロネート L」を水酸基価当量の合計に対して 1.2 倍添加した。得られた蒸着ナイロンフィルムの酸素透過度は $9 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であった。

【0069】

上記の蒸着ナイロンフィルムの塗工層上に、印刷インキとしてグラビア印刷用インキを使用し、黒、藍、赤、黄色、白の 5 色からなる印刷模様を形成し印刷模様の転写性を評価した。

【0070】

さらに、上記の蒸着ナイロンフィルムの印刷層上に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD-900」と「CAT-RT85」とを 10 : 1.5 の割合で混合）を塗布して乾燥させ、厚さ $4 \mu\text{m}$ の接着樹脂層を形成した。この接着樹脂層上に、厚さ $50 \mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレン（PP）フィルム（東レ合成フィルム社製「トレファン NO ZK-93K」）を積層し、ナイロンフィルム／無機薄膜層／塗工層／印刷層／接着樹脂層／PP フィルムの層構成を有する透明積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを 40°C で 3 日間エージングを行って評価用フィルムとし、酸素透過度および密着強度の評価を行った。さらに、評価用フィルムに対し、オートクレーブ中、 120°C 、30 分の熱水処理を行い、熱水処理後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表 7 に示す。

【0071】

実施例 17：

実施例 16 において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表 3 及び表 4 に示す様に変化させた以外は、実施例 16 と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例 16 と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表 7 に示す。

【0072】

実施例 18：

酸化ケイ素蒸着 PET フィルムの酸化ケイ素薄膜上に、塗工剤を塗工した後、 100°C で 60 秒乾燥し、 $0.5 \mu\text{m}$ の塗工層を形成した。塗工剤は、ガラス転移点 60°C 、分子量 8000、酸価 $23 \text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリエステル樹脂 10 重量部、ガラス転移点 82°C 、分子量 15000、酸価 $18 \text{ m g K O H} / \text{g}$ のポリウレタン樹脂 10 重量部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 重量部、脂肪酸アミド系化合物としてステアリン酸アミド 1 重量部およびトルエン部 3.9 重量部、メチルエチルケトン（MEK）3.9 重量部から成り、ポリイソシアネートとして日本ポリウレタン社製「コロネート L」を水酸基価当量の合計に対して 1.2 倍添加した。得られた蒸着 PET フィルムの酸素透過度は $9 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ であった。

【0073】

上記の蒸着 PET フィルムの塗工層上に、印刷インキとしてグラビア印刷用インキを使用し、黒、藍、赤、黄色、白の 5 色からなる印刷模様を形成し印刷模様の転写性を評価した。

【0074】

さらに、上記の蒸着 PET フィルムの印刷層上に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD-900」と「CAT-RT85」とを 10 : 1.5 の割合で混合）を塗布して乾燥させ、厚さ $4 \mu\text{m}$ の接着樹脂層を形成した。この接着樹脂層上に、厚さ $15 \mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロンフィルム（三菱樹脂社製「サントニール SNR」）を積層した。さらに、二軸延伸ナイロンフィルム上に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD-900」と「CAT-RT85」とを 10 : 1.5 の割合で混合）を塗布して乾燥させ、厚さ $4 \mu\text{m}$ の接着樹脂層を形成した。この接着樹脂層上に、厚さ $50 \mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレン（PP）フィルム（東レ合成フィルム社製「トレファン NO ZK-93K」）を積層し、PET フィルム／無機薄膜層／塗工層／印刷層／接着樹脂層／ナイロンフィルム／接着樹脂層／PP フィルムの層構成を有する透明積層フィルムを得た。得られた積層フィル

ムを40℃で3日間エージングを行って評価用フィルムとし、酸素透過度および密着強度の評価を行った。さらに、評価用フィルムに対し、オートクレーブ中、120℃、30分の熱水処理を行い、熱水処理後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表1に示す。

【0075】

実施例19：

実施例18において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表3及び表4に示す様に変化させた以外は、実施例18と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例18と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表7に示す。

【0076】

実施例20：

実施例6において、酸化ケイ素蒸着PETフィルムの代りに酸化アルミニウム蒸着PETフィルムを使用した以外は、実施例6と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例6と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表7に示す。

【0077】

実施例21：

実施例20において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表3及び表4に示す様に変化させた以外は、実施例20と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例20と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表1に示す。

【0078】

比較例1：

実施例1において、塗工層を設けなかった以外は実施例1と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例1と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表8に示す。

【0079】

比較例2～9：

実施例1において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表5及び表6に示す様に変化させた以外は、実施例1と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例1と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表8に示す。

【0080】

比較例10及び11：

実施例16において、塗工剤を構成する樹脂の性質、配合量、添加剤を表5及び表6に示す様に変化させた以外は、実施例16と同様の操作を行って評価用フィルムを作成した。得られた評価用フィルムに対し、実施例16と同様の熱水処理後を施し、熱水処理前後の酸素透過度および密着強度を測定した。評価結果を表8に示す。

【0081】

【表 4】

実施例	プラスチック 基材 (A)	無機 薄膜 (B)	塗工層 (C)						
			ポリエステル系 樹脂 (c 1)			ポリウレタン系 樹脂 (c 2)			配合比
			T g (℃)	分子量	酸価 (mgKOH/g)	T g (℃)	分子量	酸価 (mgKOH/g)	c1/c2
1	P E T	SiOx	57	3000	42	75	8000	20	50/50
2	P E T	SiOx	57	3000	42	75	8000	20	50/50
3	P E T	SiOx	60	8000	23	75	8000	20	50/50
4	P E T	SiOx	65	15000	10	75	8000	20	50/50
5	P E T	SiOx	57	3000	42	82	15000	18	50/50
6	P E T	SiOx	60	8000	23	82	15000	18	50/50
7	P E T	SiOx	60	8000	23	82	15000	18	10/90
8	P E T	SiOx	60	8000	23	82	15000	18	90/10
9	P E T	SiOx	65	15000	10	82	15000	18	50/50
1 0	P E T	SiOx	65	15000	10	82	15000	18	50/50
1 1	P E T	SiOx	57	3000	42	85	30000	15	50/50
1 2	P E T	SiOx	57	3000	42	85	30000	15	10/90
1 3	P E T	SiOx	57	3000	42	85	30000	15	90/10
1 4	P E T	SiOx	60	8000	23	85	30000	15	50/50
1 5	P E T	SiOx	65	15000	10	85	30000	15	50/50
1 6	ナイロン	SiOx	60	8000	23	82	15000	18	50/50
1 7	ナイロン	SiOx	57	3000	42	85	30000	15	50/50
1 8	P E T	SiOx	60	8000	23	82	15000	18	50/50
1 9	P E T	SiOx	57	3000	42	85	30000	15	50/50
2 0	P E T	酸化 アルミニウム	60	8000	23	82	15000	18	50/50
2 1	P E T	酸化 アルミニウム	57	3000	42	85	30000	15	50/50

【 0 0 8 2 】

【表 5】

実施例	塗工層 (C) (添加剤)			熱処理	層構成
	シランカップリング剤 ¹⁾	脂肪酸アミド系化合物 ²⁾	ポリイソシアネート		
1	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
2	GPMS	SA	コロネート L	有り	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
3	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
4	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
5	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
6	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
7	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
8	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
9	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
10	無し	無し	無し	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
11	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
12	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
13	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
14	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
15	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
16	GPMS	SA	コロネート L	無し	ナイロン/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
17	GPMS	SA	コロネート L	無し	ナイロン/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
18	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層 /ナイロン/PP
19	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層 /ナイロン/PP
20	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/Al ₂ O ₃ /塗工層/印刷層/PP
21	GPMS	SA	コロネート L	無し	PET/Al ₂ O ₃ /塗工層/印刷層/PP

1) GPMS:γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

2) SA:ステアリン酸アミド

【 0 0 8 3 】

【表 6】

比較例	プラスチック 基材 (A)	無機 薄膜 (B)	塗工層 (C)						
			ポリエステル系 樹脂 (c 1)			ポリウレタン系 樹脂 (c 2)			配合比
			T g (℃)	分子量	酸価 (mgKOH/g)	T g (℃)	分子量	酸価 (mgKOH/g)	c1/c2
1	P E T	SiOx	-	-	-	-	-	-	-
2	P E T	SiOx	-	-	-	75	8000	20	0/100
3	P E T	SiOx	-	-	-	82	15000	18	0/100
4	P E T	SiOx	-	-	-	85	30000	15	0/100
5	P E T	SiOx	57	3000	42	-	-	-	100/0
6	P E T	SiOx	60	8000	23	-	-	-	100/0
7	P E T	SiOx	65	15000	10	-	-	-	100/0
8	P E T	SiOx	60	8000	23	58	3000	34	50/50
9	P E T	SiOx	55	1500	47	82	15000	18	50/50
1 0	ナイロン	SiOx	-	-	-	82	15000	18	0/100
1 1	ナイロン	SiOx	60	8000	23	-	-	-	100/0

【 0 0 8 4 】

【表 7】

比較例	塗工層（C）（添加剤）			熱処理	層構成
	シランカップリング剤 ¹⁾	脂肪酸アミド系化合物 ²⁾	ポリイソシアネート		
1	無し	無し	無し	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
2	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
3	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
4	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
5	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
6	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
7	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
8	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
9	GPMS	SA	コロネートL	無し	PET/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
10	GPMS	SA	コロネートL	無し	ナイロン/SiO _x /塗工層/印刷層/PP
11	GPMS	SA	コロネートL	無し	ナイロン/SiO _x /塗工層/印刷層/PP

1) GMPS:γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

2) SA:ステアリン酸アミド

【 0 0 8 5 】

【表 8】

実施例	酸素透過度		密着強度		諧調印刷性
	熱水処理前	熱水処理後	熱水処理前	熱水処理後	
1	◎	△	◎	◎	◎
2	◎	○	◎	◎	◎
3	◎	○	◎	◎	◎
4	◎	○	◎	◎	◎
5	◎	○	◎	◎	◎
6	◎	◎	◎	◎	◎
7	◎	○	○	△	○
8	○	△	◎	○	◎
9	◎	◎	◎	◎	◎
10	◎	○	◎	○	◎
11	◎	◎	◎	◎	◎
12	◎	○	○	△	◎
13	○	△	◎	○	◎
14	◎	○	◎	◎	○
15	◎	○	◎	◎	○
16	◎	△	◎	◎	◎
17	◎	△	◎	◎	◎
18	◎	○	◎	◎	◎
19	◎	○	◎	◎	◎
20	◎	◎	◎	◎	◎
21	◎	◎	◎	◎	◎

【表 9】

比較例	酸素透過度		密着強度		諧調印刷性
	熱水処理前	熱水処理後	熱水処理前	熱水処理後	
1	×	×	×	×	○
2	×	×	△	△	△
3	△	×	○	△	×
4	×	×	△	△	×
5	△	×	△	×	△
6	△	△	○	△	×
7	△	×	△	×	×
8	△	×	○	△	△
9	△	×	○	△	△
10	×	×	△	×	×
11	×	×	△	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印刷性（特に階調印刷性）に優れ、印刷を施してもガスバリア性が低下せず優れており、レトルト処理を施した際にプラスチック基材と無機薄膜との間の密着性に優れたガスバリア性積層体を提供する。

【解決手段】 プラスチック基材（A）と、当該プラスチック基材（A）の少なくとも片面に形成された無機薄膜（B）と、当該無機薄膜（B）の表面に塗工剤を塗工して形成される塗工層（C）とから成るガスバリア性積層体であって、上記塗工剤が、分子量3000～15000のポリエステル系樹脂（c1）と分子量8000～30000のポリウレタン系樹脂（c2）とを重量比5／95～95／5で含有し、ガスバリア性積層体の酸素透過度が $25 \text{ f m o l} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{P a}$ 以下である。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 1 7 2

19900806

新規登録

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

三菱樹脂株式会社